

10-87390

[Designation of Document]

Abstract

[Abstract]

[Subject] To make a gas generant composition, wherein burning velocity can not be sufficiently obtained with a calorific value reduced, have, by step of molding, a combustion performance which is possible to apply to a gas-generant-molded-article for air bags.

[Means for Solving] A

gas-generant-molded-article for air bags which is prepared by molding a gas generant composition into a cylindrical form having an opening hole therein or therethrough, wherein a relation between a linear burning velocity  $r$  (mm/second) of said gas generant composition under a pressure of  $70 \text{ kgf/cm}^2$  and a thickness  $W$  (mm) falls within a range represented by  $0.005 \leq W/(2 \cdot r) \leq 0.1$ . The linear burning velocity falls within the range of preferably from 1 to 12.5 mm/second. In addition, to provide a novel composition, containing a nitrogen-containing organic compound, an oxidizing agent, a slag-forming agent and a binder which are suitable to preparing such a molded-article having a cylindrical form containing an opening hole.

[Selected Figure] None

8-201802

[Designation of Document] Specification  
[Title of the Invention] GAS GENERANT FOR AIR BAG  
[Claims]

[Claim 1] A gas-generant-molded-article for air bags having a cylindrical form containing an opening hole, wherein the relationship between the linear burning velocity  $r$  (mm/second) of said gas generant composition under a pressure of 70 kgf/cm<sup>2</sup> and a thickness  $W$  (mm) of said molded article falls within a range represented by  $0.005 \leq W/(2 \cdot r) \leq 0.1$ .

[Claim 2] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 1, wherein the linear burning velocity falls within a range of from 1 to 12.5 mm/second under a pressure of 70 kgf/cm<sup>2</sup>.

[Claim 3] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 1 or 2, wherein the linear burning velocity falls within a range of from 5 to 12.5 mm/second under a pressure of 70 kgf/cm<sup>2</sup>.

[Claim 4] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in any of claims 1 to 3, wherein the outer diameter of the cylindrical molded article containing an opening hole is 6 mm or less and the ratio of the length to the thickness is 1 or more.

[Claim 5] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in any of claims 1 to 4, wherein the outer diameter of the cylindrical molded article

having an opening hole is from 1.5 to 3 mm and the length thereof is from 0.5 to 5 mm.

[Claim 6] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in any of claims 1 to 5, wherein the gas generant composition is produced by adding a binder and optionally a slag-forming agent to a nitrogen-containing organic compound and an oxidizing agent.

[Claim 7] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 6, wherein the gas generant composition comprises (a) 25 to 60 % by weight of the nitrogen-containing organic compound, (b) 40 to 65 % by weight of the oxidizing agent, (c) 1 to 20 % by weight of the slag-forming agent, and (d) 3 to 12 % by weight of the binder.

[Claim 8] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 6, wherein the nitrogen-containing organic compound is nitroguanidine, the oxidizing agent is strontium nitrate; the binder is sodium salt of a carboxymethyl cellulose, and the slag-forming agent is Japanese acid clay.

[Claim 9] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 8, wherein the gas generant composition comprises (a) 25 to 60 % by weight of nitroguanidine, (b) 40 to 65 % by weight of strontium nitrate, (c) 1 to 20 % by weight of Japanese

acid clay, and (d) 3 to 12 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

[Claim 10] A gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 6, wherein the nitrogen-containing organic compound is dicyandiamide, the oxidizing agent is strontium nitrate and copper oxide, and the binder is sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

[Claim 11] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 10, wherein 8 to 20 % by weight of dicyandiamide, 11.5 to 55 % by weight of strontium nitrate, 24.5 to 80 % by weight of copper oxide, and 0.5 to 8 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose are contained therein.

[Claim 12] A process for producing a gas-generant-molded- article for air bags, comprising the steps of molding and extruding a gas generant composition into a cylindrical form containing an opening hole; wherein said gas generant composition is produced by adding a binder and optionally a slag-forming agent to a nitrogen-containing organic compound and an oxidizing agent, and wherein the linear burning velocity of the gas composition under a pressure of 70 kgf/cm<sup>2</sup> falls within a range of 1 to 12.5 mm/second.

[Claim 13] The process for producing a gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 12, wherein the nitrogen-containing organic compound is nitroguanidine, the oxidizing agent is strontium nitrate, the binder is sodium salt of a carboxymethyl cellulose, and the slag-forming agent is Japanese acid clay.

[Claim 14] The process for producing a gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 13, wherein the gas generant composition comprises (a) 25 to 60 % by weight of nitroguanidine, (b) 40 to 65 % by weight of strontium nitrate, (c) 1 to 20 % by weight of Japanese acid clay, and (d) 3 to 12 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

[Claim 15] The process for producing a gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 12, wherein the nitrogen-containing organic compound is dicyandiamide, the oxidizing agent is strontium nitrate and copper oxide, and the binder is sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

[Claim 16] The process for producing a gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 15, wherein 8 to 20 % by weight of dicyandiamide, 11.5 to 55 % by weight of strontium nitrate, 24.5 to 80 % by weight of copper oxide, and 0.5 to 8 % by weight

of sodium salt of a carboxymethyl cellulose are contained in the gas-generant-molded-article.

[Claim 17] The process for producing a gas-generant- molded-article for air bags as recited in any of claims 12 to 16 which comprises molding and extruding the gas generant composition into a cylindrical form having an opening hole of which the outer diameter is 6 mm or less and the ratio of the length to the thickness of the molded article is 1 or more.

[Claim 18] The process for producing a gas-generant- molded-article for air bags as recited in any of claims 12 to 16, which comprises molding and extruding the gas generant composition into a cylindrical form having an opening hole of which the outer diameter is from 1.5 to 3 mm and the length of the molded article is from 0.5 to 5 mm.

[Claim 19] A process for producing a gas-generant-molded-article for air bags, comprising:  
B. subjecting a gas generant composition to a kneading operation and forming a composition lump therefrom after adding water or a solvent thereto.  
C. extruding the composition lump through a die in a pressure condition to form a cylindrical form containing an opening hole, and  
D. cutting and drying it;

wherein said gas generant composition comprises:

- A. (a) about 25 to 60 % by weight of a nitrogen-containing organic compound,  
(b) about 40 to 65 % by weight of an oxidizing agent,  
(c) about 1 to 20 % by weight of a slag-forming agent, and  
(d) about 3 to 12 % by weight of a binder.

[Claim 20] A process for producing a gas-generant-molded- article for air bags, comprising:

- B. subjecting a gas generant composition to a kneading operation and forming a composition lump therefrom after adding water thereto,  
C. extruding the composition lump through a die in a pressure condition to form a cylindrical form containing an opening hole, and  
D. cutting and drying it;

wherein said gas generant composition comprises:

- A. (a) about 25 to 60 % by weight of a nitrogen-containing organic compound,  
(b) about 40 to 65 % by weight of an oxidizing agent,  
(c) about 1 to 20 % by weight of a slag-forming agent, and  
(d) about 3 to 12 % by weight of a water-soluble binder.

[Claim 21] A gas generant composition for air bags, comprising:

(a) about 25 to 60 % by weight of nitroguanidine,

(b) about 40 to 65 % by weight of an oxidizing

agent,

(c) about 1 to 20 % by weight of a slag-forming

agent, and

(d) about 3 to 12 % by weight of a binder.

[Claim 22] The gas generant composition for air bags as recited in claim 21, wherein: the oxidizing agent comprises a nitrate containing a cation selected from the group consisting of an alkali metal and an alkaline earth metal; the slag-forming agent comprises a naturally produced clay aluminosilicate, artificial clay, or talc; and the binder is a polysaccharide derivative selected from the group consisting of a metal salt of a carboxymethyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, a cellulose acetate, a cellulose propionate, a cellulose acetate butyrate, a nitrocellulose and a starch.

[Claim 23] The gas generant composition for air bags as recited in claim 22, comprising:

(a) about 30 to 40 % by weight of nitroguanidine,

(b) about 40 to 65 % by weight of strontium

nitrate,

- (c) about 3 to 7 % by weight of Japanese acid clay, and
- (d) about 4 to 12 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

[Claim 24] The gas generant composition for air bags as recited in claim 23, comprising:

- (a) 35 % by weight of nitroguanidine,
- (b) 50 % by weight of strontium nitrate,
- (c) 5 % by weight of Japanese acid clay, and
- (d) 10 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

[Claim 25] A gas generant composition for air bags, comprising 8 to 20 % by weight of dicyandiamide, 11.5 to 55 % by weight of strontium nitrate, 24.5 to 80 % by weight of copper oxide, and 0.5 to 8 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

- [Claim 26] A gas-generant-molded-article for air bags, which is prepared by
- B. subjecting a gas generant composition to a kneading operation and forming a composition lump therefrom after adding water or a solvent thereto,
- C. extruding the composition lump through a die in a pressure condition to form a cylindrical form having an opening hole, and
- D. cutting and drying it; and
- wherein said gas generant composition comprises:

- A. (a) about 25 to 60 % by weight of a nitrogen-containing organic compound,
- (b) about 40 to 65 % by weight of an oxidizing agent,
- (c) about 1 to 20 % by weight of a slag-forming agent, and
- (d) about 3 to 12 % by weight of a binder.
- [Claim 27] A gas-generant-molded-article for air bags, prepared by
- B. subjecting a composition to a kneading operation and forming a composition lump therefrom after adding water thereto,
- C. extruding the composition lump through a die in a pressure condition to form a cylindrical form having an opening hole, and
- D. cutting and drying it; and
- wherein said gas generant composition comprises:
- A. (a) about 25 to 60 % by weight of a nitrogen-containing organic compound,
- (b) about 40 to 65 % by weight of an oxidizing agent,
- (c) about 1 to 20 % by weight of a slag-forming agent, and
- (d) about 3 to 12 % by weight of a water-soluble binder.

[Claim 28] The gas-generant-molded-article for air bags as recited in claim 26 or 27, the composition comprising:

- (a) about 25 to 60 % by weight of nitroguanidine,
  - (b) about 40 to 65 % by weight of strontium nitrate,
  - (c) about 1 to 20 % by weight of Japanese acid clay, and
  - (d) about 3 to 12 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose; and
- wherein said gas-generant-molded-article is in the form of a cylindrical tube having a single hollow tube extending therethrough, and the molded article having an outer diameter of 1.5 to 3 mm and a length of 0.5 to 5 mm.

[Claim 29] An inflater system containing as a gas generant therein, the gas-generant-molded-article for air bags having a cylindrical form containing an opening hole as recited in any of claims 1 to 9, 10, 11, 26, 27 and 28.

[Claim 30] An inflater system containing as a gas generant therein, the gas generant composition for air bags as recited in any of claims 21 to 24 and 25.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

The present invention relates to a gas-generant-molded-article which is combusted to form gas components in order to expand an air bag system, and a process for producing the same. More specifically, the present invention relates to a novel gas generant composition that produces operating gases in air bag systems that are carried in automobiles and aircraft and used for protecting human bodies.

[0002]

[Prior Art]

Air bag systems are known in which a bag is quickly expanded by gas to prevent occupants from violently colliding against damaging spots and/or hard parts inside vehicles (such as handles and windshields) by inertia when vehicles such as automobiles collide at a high speed. Requirements for gas generants used for air bag systems are very severe, such that bag expansion time is very short, usually 40 to 50 milliseconds, and, further, the gaseous atmosphere in the bag should be harmless to a human body (e.g., close to the air composition in a car).

[0003]

At present, gas generants usually used for air bag systems include inorganic azide compounds, particularly sodium azide. Sodium azide does not satisfy the requirements described above in terms of safety to

occupants since an alkali component which is produced as a by-product in the generation of gas shows toxicity, though sodium azide is excellent in terms of combustibility. Further, since sodium azide itself also shows toxicity, influences that it exerts on the environment when it is thrown away are also of concern.

[0004]

In order to overcome these defects, some so-called non-azide gas generants have been developed and substituted for sodium azide gas generants. For example, a composition comprising, as its principal components, tetrazole, triazole or metal salts thereof, and oxygen-containing oxidizing agents such as alkaline metal nitrates is disclosed in JP-A-3-208878. Further, gas generants comprising, as their principal components, metal salts of bitetrazole compounds containing no hydrogen are disclosed in JP-B-64-6156 and JP-B-64-6157.

[0005]

Furthermore, a gas generant containing a transition metal complex of tetrazole or triazole is shown in JP-B-6-57629. Also, a gas generant containing triaminoguanidine nitrate is shown in JP-A-5-254977; a gas generant containing carbohydrazide is shown in JP-A-6-239683; and a gas generant containing nitrogen-containing non-metal compounds including

cellulose acetate and nitroguanidine is shown in JP-A-7-61855. Further, the use of nitroguanidine as an energy material which coexists with 15 to 30 % of a cellulose binder is disclosed in U.S. Patent 5,125,684. Furthermore, a gas generant composition comprising a combination of tetrazole and triazole derivatives with an oxidizing agent and a slag-forming agent are disclosed in JP-A-4-265292.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, nitrogen-containing organic compounds have a defect in that they usually generate a large amount of heat during combustion, as compared with azide compounds, when an oxidizing agent sufficient for generating oxygen in an amount corresponding to the chemical equivalent thereof is used (that is, in an amount necessary for combusting carbon, hydrogen and other elements contained in the molecule of the compound). Although it is essential in an air bag system that the system itself have such a size that it is not obstructive in ordinary driving, in addition to the performance of a gas generant, a large calorific value of a gas generant in combustion requires the presence of an optional part for removing heat when designing a gas generator and therefore makes it impossible to miniaturize the gas generator itself.

Although a calorific value can also be reduced by selecting the kind of oxidizing agent, linear burning velocity is also reduced accordingly, which results in reduction in gas generating performance.

[0007]

As described above, a gas generant composition comprising a nitrogen-containing organic compound has had the defect that it usually generates a large amount of heat in combustion, as compared with gas generant compositions using inorganic azide compounds, when an oxidizing agent sufficient for generating oxygen in an amount corresponding to the chemical equivalent thereof is used. As a result of the combustion temperature being high, the linear burning velocity is small.

[0008]

A problem caused by high combustion temperatures is that bags are damaged by having released out of an inflater (i) a chemical reaction product of alkaline mists generated from the oxidizing agent components contained in the compositions together with (ii) high temperature hot grains that are newly generated in a cooling part by an erosion of a coolant, which is made of stainless steel in many cases. However, if one could also form a slag in the combustion chamber before the mists and hot grains arrive at the cooling part, this could prevent the alkaline mists generated from

oxidizing agent components and high temperature hot grains that are newly generated in a combustion chamber from exiting the inflator. In this way, an inflater system using a small amount of a coolant could be realized without fatally damaging the bag, since the generated gases while having high temperatures also have a small heat capacity. Such an achievement also would make it possible to realize an inflater having a smaller size.

[0009]

Non-azide gas generant compositions using various nitrogen-containing organic compounds including tetrazole derivatives have previously been investigated. Although the linear burning velocities of the compositions vary depending upon the kind of the oxidizing agent combined therewith, almost all such compositions have a linear burning velocity of 30 mm/second or slower.

[0010]

The linear burning velocity influences the physical form of a gas generant composition for satisfying required performances. In one form of a gas generant composition, the combustion time of the gas generant composition is determined depending upon the smallest thickness of the thicknesses in a thick part thereof and the linear burning velocity of the gas

generant composition. A bag expanding time required of inflater systems is about 40 to 60 milliseconds.

[0011]

In order to completely combust within this time a gas generant composition having a pellet form and one having a disc form are used in many cases. However, a time of 100 milliseconds is required, for example, when the linear burning velocity is 20 mm/second at a thickness of 2 mm, and therefore the required inflater performance for a vehicle air bag cannot be satisfied. Accordingly, in a gas generant composition having a linear burning velocity of about 20 mm/second, the performances cannot be satisfied when the thickness thereof is not about 1 mm. Thus, in the case where the linear burning velocity is about 10 mm/second or less, it is an essential condition that the thickness of the thick part is even smaller.

[0012]

Although a means of combining an oxidizing agent such as sodium nitrate and potassium perchlorate therewith in order to increase the linear burning velocity has been known, sodium oxide from sodium nitrate or potassium chloride from potassium perchlorate is released to outside the inflater in a form of a liquid or solid fine powder, and in the case where a slag-forming agent is not present, it is

extremely difficult to reduce the amount thereof to be released to an allowable level by conventional filters.

[0013]

In order to achieve a thickness of a thick part in a pellet form or a disc form used in many cases when the linear burning velocity is about 10 mm/second or less, the thickness of about 0.5 mm or less is essential. However, it is practically almost impossible to produce a gas generant composition having such a thickness when the same is in a pellet form or a disc form, such that it withstands the vibration of automobiles over a long period of time and is industrially stable.

[0014]

[Means for Solving the Problems]

Extensive investigations repeated by the present inventors in order to solve the problems described above have resulted in the discovery of a novel gas generant composition having a small linear burning velocity, which can be combusted within a specified time by molding it into a specified configuration, and wherein the performances thereof is sufficiently applicable as a gas generant for air bags. Based on this discovery, the present invention has been completed.

[0015]

That is, the present invention provides a gas-generant-molded-article for air bags which is prepared by molding a gas generant composition into a cylindrical form having an opening hole therein or therethrough, wherein a relation between a linear burning velocity  $r$  (mm/second) of said gas generant composition under a pressure of  $70 \text{ kgf/cm}^2$  and a thickness  $W$  (mm) falls within a range represented by  $0.005 \leq W/(2 \cdot r) \leq 0.1$ , and a gas-generant-molded-article for air bags which is prepared by molding a gas generant composition having a linear burning velocity within the range of preferably from 1 to 12.5 mm/second, still more preferably from 5 to 12.5 mm/second under a pressure of  $70 \text{ kgf/cm}^2$ . In the case of describing a linear burning velocity in the present description, it means the velocity under a pressure of  $70 \text{ kgf/cm}^2$ .

[0016]

The gas generant composition used in the present invention is prepared by adding a binder and, if necessary, a slag-forming agent to a nitrogen-containing organic compound and an oxidizing agent. In order to suppress heat generation, a gas generant composition having a linear burning velocity falling within a range of from 1 to 12.5 mm/second is preferably used.

The present invention has made it possible to apply the gas generant composition having a linear burning velocity of about 10 mm/second or less to the production of vehicle air bags and further has made it possible to put a more miniaturized inflater system including the qualities of the resulting gases formed to a practical use.

[0017]

The nitrogen-containing compound capable of being used in the present invention is at least one member selected from the group consisting of triazole derivatives, tetrazole derivatives, guanidine derivatives, azodicarbonamide derivatives and hydrazine derivatives, or a mixture of more than one member thereof.

Specific examples thereof include, e.g.,

5-oxo-1,2,4-triazole, tetrazole, 5-aminotetrazole, 5,5'-bi-1H-tetrazole, guanidine, nitroguanidine, cyanoguanidine, triaminoguanidine nitrate, guanidine nitrate, guanidine carbonate, biuret, azodicarbonamide, carbohydrazide, carbohydrazide nitrate complex, dihydrazide oxalate, and hydrazine nitrate complex.

Nitroguanidine and cyanoguanidine are preferred, and nitroguanidine is the most preferred compound in view of a small carbon atom number in the molecule.

Nitroguanidine includes needle-crystalline

nitroguanidine having a low specific gravity and nitroguanidine of massive crystal size having a high specific gravity, and either of them can be used in the present invention. However, the use of nitroguanidine having a high specific gravity is more preferable from the viewpoints of safety when producing in the presence of a small amount of water and easiness in handling.

[0018]

Although the concentration of the compound varies depending upon the amount of the carbon element, the hydrogen element and other elements to be oxidized in the molecule, it is used usually in the range of from 25 to 60 % by weight, preferably in the range of from 30 to 40 % by weight. Although the absolute numerical value varies depending upon the kind of oxidizing agent used, when it is larger than the complete oxidation theoretical amount, the concentration of CO contained at trace amounts in the generated gas increases. However, when it is used in the same as or less than the complete oxidation theoretical amount, the concentration of NO<sub>x</sub> contained at trace amounts in the generated gas increases. A range where both gases are maintained at an optimum balance is most preferred.

[0019]

Although various oxidizing agents can be used, an oxidizing agent selected from among at least one member

of nitrates containing cations selected from among alkali metals or alkaline earth metals is preferably used. With respect to the amount thereof, although the absolute numerical amount varies depending upon to the kind and the amount of the gas generant compound to be used, the oxidizing agent is usually present within the range of from 40 to 65 % by weight, and in particular, the range of from 45 to 60 % by weight is preferable in relation to the CO and NO<sub>x</sub> concentrations described above.

[0020]

In addition to those mentioned above, oxidizing agents used in an air bag inflater field in many cases, such as nitrites and perchlorates, can also be used. However, nitrates are preferred from the viewpoints of, e.g., the reduction of the number of oxygens contained in a nitrite molecule, as compared with that of a nitrate, or the reduction of the formation of fine powder mists which are liable to be released out of the bag..

[0021]

The function of the slag-forming agent is such as to cause alkali metal or alkaline earth metal oxides formed by the decomposition of particularly an oxidizing agent component contained in the gas generant composition to stay in a combustion chamber by

converting them, e.g., into a solid form from a liquid form in order to prevent them from being released out of the inflater as mists, and the slag-forming agent can be selected and optimized depending upon the different metal components utilized.

A slag-forming agent selected from among at least one member of, e.g., naturally produced clay comprising aluminosilicate as a principal component (such as bentonite and kaolin), artificial clay (such as synthetic mica), synthetic kaolinite and synthetic smectite and talc (which is a member of magnesium silicate hydrate minerals family) can be used. Japanese acid clay can be cited as the preferred slag-forming agent.

[0022]

With respect to the viscosity and the melting point of, e.g., the oxide mixture in a ternary system of calcium oxide generated from calcium nitrate, and aluminum oxide and silicon oxide which are principal components in clay, the viscosity varies from 3.1 poise to about 1000 poise in a range of from 1350°C to 1550°C depending upon the composition ratio thereof, and the melting point varies from 1350°C to 1450°C depending upon the composition, respectively. A slag-formability can be exhibited according to the mixed composition

ratio of the gas generant composition by using these properties.

[0023]

Although the amount of the slag-forming agent to be used can be in the range of from 1 to 20 % by weight, the range of from 3 to 7 % by weight is preferable. When it is too much, reductions in the linear burning velocity and the gas generation efficiency are brought about, and when it is too little, slag-formability cannot be sufficiently exhibited.

[0024]

The binder is an essential component for obtaining a required molded article of the gas generant composition, and many compounds can be used as long as they have viscosity in the presence of water and solvents and do not exert an adverse effect on a combustion mechanism of the composition to a large extent. Although polysaccharide derivatives such as metal salts of carboxymethyl celluloses, hydroxyethyl celluloses, cellulose acetates, cellulose propionates, cellulose acetate butyrates, nitrocellulloses and starches are cited as being useful, water-soluble binders are preferred in views of safety in production and easiness in handling. Metal salts of carboxymethyl

celluloses, particularly sodium salts thereof can be cited as the most preferred examples.

[0024]

The amount of the binder to be used falls within the range of from 3 to 12 % by weight, and the range of from 4 to 12 % by weight is still more preferable. Although the rupture strength of the molded article becomes stronger in the upper end of the range, such larger amounts are not preferable, since the larger the amount is, the larger the amount of the carbon element and the hydrogen element in the composition, and the larger the concentration of trace amounts of CO gas that are formed by an incomplete combustion of the carbon element; thereby reducing the quality of the gas being generated within the air bag. In particular, when the binder is present in amounts exceeding 12 % by weight within the air bag, there is required an increase in the relative presence of the oxidizing agent, which in turn reduces the relative ratio of the gas generant compound, and therefore makes it difficult to achieve an inflater system which can be put to practical use.

[0026]

Further, as the secondary effect, the sodium salt of the carboxymethyl cellulose has such an effect that by the presence of a molecular order micro mixing state

of sodium nitrate formed by transmetallation with nitrates in producing the molded article using water as described later, it shifts the decomposition temperatures of nitrates which are the oxidizing agents, particularly strontium nitrate having a high decomposition temperature to a lower temperature side to raise the combustibility.

[0027]

Accordingly, a preferred gas generant composition to be used in the practice of the present invention is a gas generant composition comprising:

- (a) about 25 to 60 % by weight, preferably 30 to 40 % by weight of nitroguanidine,
- (b) about 40 to 65 % by weight, preferably 45 to 65 % by weight of an oxidizing agent,
- (c) about 1 to 20 % by weight, preferably 3 to 7 % by weight of a slag-forming agent, and
- (d) about 3 to 12 % by weight, preferably 4 to 12 % by weight of a binder.

A particularly preferred composition is a gas generant composition comprising:

- (a) about 30 to 40 % by weight of nitroguanidine,
- (b) about 40 to 65 % by weight of strontium nitrate,
- (c) about 3 to 7 % by weight of Japanese acid clay, and

(d) about 4 to 12 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

[0028]

According to the present invention, a gas-generant-molded-article for air bags which is prepared by molding a composition having a linear burning velocity of from 1 to 12.5 mm/second into a cylindrical form having an opening hole, the composition comprising:

(a) about 25 to 60 % by weight of nitroguanidine,

(b) about 40 to 65 % by weight of an oxidizing agent,

(c) about 1 to 20 % by weight of a slag-forming agent, and

(d) about 3 to 12 % by weight of a binder.

[0029]

Also, dicyandiamide is preferably used as the nitrogen-containing organic compound.

The amount of the nitrogen-containing agent to be used in the gas generant composition varies depending upon the number of the elements constituting the nitrogen-containing agent, its molecular weight, and the combination thereof with the oxidizing agent and other additives. It is preferable that the oxygen balance brought about by the combination thereof with the oxidizing agent and other additives is close to

zero. However, an optimum composition-molded-article can be obtained by controlling the oxygen balance to a positive side or a negative side, depending upon the concentrations of generated CO and NO<sub>x</sub> that are present in trace amounts as described above. For example, when dicyandiamide is used, its amount falls within the range of 8 to 20 % by weight.

[0030]

Although oxidizing agents which have been well known in the field of gas generants for air bags can be used as the oxidizing agent in the present invention, fundamentally, the use of oxidizing agents having a property of forming a substance having a high melting point are preferable, since the thermal load exerted on a coolant and a filter agent is reduced by residual components that are in a liquid or gaseous state.

[0031]

Although potassium nitrate, for example, is an oxidizing agent to be usually used for gas generants, it is not preferred in consideration of the thermal load exerted on the coolant and the filter agent as described above, since the main residual component in combustion is potassium oxide or potassium carbonate, the potassium oxide is decomposed into potassium peroxide and metal potassium at about 350°C, and further, the potassium peroxide has a melting point of

763°C and becomes a liquid or gaseous state in the operational state of the gas generator.

[0032]

Strontium nitrate can be cited as the specific oxidizing agent to be preferably used in the present invention. The main residual component of the strontium nitrate in combustion is strontium oxide having a melting point of 2430°C and is almost in a solid state even in the operational state of the gas generator.

[0033]

The amount of the oxidizing agent to be used in the present invention is not particularly restricted as long as it is an oxidizing-agent-amount sufficient for completely combusting the nitrogen-containing organic compound, and is suitably changeable in order to control the linear burning velocity and the calorific value. However, in the case where strontium nitrate is used as the oxidizing agent for dicyandiamide, it is preferably present in an amount of from 11.5 to 55 % by weight.

[0034]

Although one of the preferred gas generant compositions in the present invention includes one comprising 8 to 20 % by weight of dicyandiamide, 11.5 to 55 % by weight of strontium nitrate, 24.5 to 80 % by

weight of copper oxide, and 0.5 to 8 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose, the present invention also provides a gas generant composition comprising 8 to 20 % by weight of dicyandiamide, 11.5 to 55 % by weight of strontium nitrate, 24.5 to 80 % by weight of copper oxide, and 0.5 to 8 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose.

[0035]

In general, methods which have hitherto been known, for example, tablet molding, extrusion molding and the like can be applied in order to mold an explosive composition to have a specific thickness using a binder. However, in the case where the composition is used as a gas generant for air bags as in the present invention, it is preferable to form a molded article having a relatively thin thickness from the view point of the linear burning velocity, and in order to give a required strength, it is preferred that the molded article be molded into a cylindrical form having an opening hole therein or therethrough, and that this molding be carried out by applying an extruding and molding method.

[0036]

In the present invention, by adding water thereto after the gas generant composition described above is subjected to dry blending, conducting slurry mixing

until the mixture becomes sufficiently homogeneous, molding with an extruding-molding machine equipped with a die, cutting the extrudate to a suitable length and drying, a gas-generant-molded-article having such performance as to be sufficiently capable of being applied to air bag systems is obtained.

[0037]

The gas generant can be processed into a cylindrical form having an opening hole as shown in Fig. 1 by cutting it to be a suitable length, after the molding while extruding. Further, in the extruding and molding method, it is possible to control the thickness by maintaining the outer diameter to a fixed level using a die and varying the inner diameter.

[0038]

Employing such a form makes it possible to suppress heat generation and to combust from the outside and the inside of the cylinder, and thus an excellent linear burning velocity sufficient for applying to air bags can be obtained. Although the outer diameter ( $R$ ), the inner diameter ( $d$ ) and the length ( $L$ ) of the cylindrical- molded- article having an opening hole can suitably be set up in a range where it can be applied to gas generators, it is desirable that the outer diameter be 6 mm or less and that the ratio ( $L/W$ ) of the length ( $L$ ) to the thickness  $W$  =

(R-d)/2 is preferably 1 or more in consideration of the practicability and the burning velocity. The molded articles of the present invention can be combusted within a required combustion time even when the linear burning velocity is small, and an optional part for removing heat is not necessitated by using a slag-forming agent together therewith, which makes it possible to miniaturize the gas generator itself.

[0039]

Next, a preferred embodiment to be practiced in the production process for obtaining the molded article to be used in the present invention will be explained. First, a composition lump is prepared by a kneading operation using water of from 10 to 30 % by weight based on the amount of the required final gas generant composition depending upon the grain size and the bulk density of the raw materials. The order of mixing is not particularly restricted, and any order by which safety is best maintained in production may be employed. Then, after removing excess water, if necessary, the composition lump is extruded through a die having a fixed form which gives a cylindrical form having an opening hole, and under a pressure condition of usually 40 to 80 kg/cm<sup>2</sup>, 130 to 140 kg/cm<sup>2</sup> in some cases, to form a cylindrical string-formed matter. Further, before the surface of the string-formed matter

is dried, it is cut to a required length by means of a cutter and then dried, whereby a desired molded article can be obtained having a hole opening. The linear burning velocity of the gas generant composition is determined by combusting it under a pressure of 70 kgf/cm<sup>2</sup> in a vessel having a volume of 1 liter substituting nitrogen therefor and analyzing the pressure change in the vessel recorded by means of a pressure sensor.

[0040]

Although the form of the molded article is determined by the linear burning velocity of the final composition, in the compositions having linear burning velocities of about 10 mm/second and lower, it is preferable to form a cylindrical molded article having an opening hole therethrough of which the outer diameter is from 1.5 to 3 mm and the length is from 0.5 to 5 mm. Particularly in the composition comprising 35 % by weight of nitroguanidine, 50 % by weight of strontium nitrate, 5 % by weight of Japanese acid clay, and 10 % by weight of sodium salt of a carboxymethyl cellulose, it is preferred to form a cylindrical molded article having an opening hole therethrough, wherein the outer diameter of the molded article is from 2.2 to 2.75 mm, the inner diameter thereof is from 0.56 to 0.80 mm, and the length thereof is from 2.5 to 3.2 mm.

[0041]

Furthermore, the present invention also provides an inflater system using a gas-generant-molded-article for air bags which has been prepared by

B. subjecting a gas generant composition to a kneading operation, forming a composition lump therefrom after adding water or a solvent thereto,

C. extruding the composition lump through a die in a pressure condition to form a cylindrical form having an opening hole, and

D. cutting and drying it;

wherein the gas generant composition comprises:

A. (a) about 25 to 60 % by weight of a nitrogen-containing organic compound,

(b) about 40 to 65 % by weight of an oxidizing agent,

(c) about 1 to 20 % by weight of a slag-forming agent, and

(d) about 3 to 12 % by weight of a binder.

[0042]

When the gas generant composition according to the present invention is used as an inflater system, particular restrictions are not put thereon. However, a combination with an inflater structure by which the characteristics of the gas generant composition are effectively indicated is the most suitable.

[0043]

[Examples]

The present invention will now be explained specifically with reference to examples and comparative examples. However, the present invention is not restricted to, or otherwise limited by these examples.

[0044]

Example 1

To 35 parts (hereinafter, parts represent parts by weight) of high density nitroguanidine (hereinafter abbreviated as NQ), water corresponding to 15 parts based on the whole amount of the composition is added and they are blended and kneaded. Separately, 50 parts of strontium nitrate, 5 parts of Japanese acid clay, and 10 parts of sodium salt of a carboxymethyl cellulose are blended in a dry condition, which are added to the wet mixed powder described above, followed by further kneading. Then, the kneaded mixture is extruded through a die having an outer diameter of 25 mm and an inner diameter of 0.80 mm under a pressure condition of 80 kg/cm<sup>2</sup>, whereby a cylindrical string-formed matter having an opening hole therethrough is prepared. Further, this string-formed matter is cut to be a length of 2.12 mm by a cutter, and thereafter its moisture is sufficiently dried out to give a gas-generant-molded-article. The results of

the 60 liter tank test at room temperatures obtained by using 38 g of this gas-generant-molded-article are shown below. The linear burning velocity of the present gas generant composition was 8.1 mm/second.

The maximum pressure of the tank was 1.83 kg/cm<sup>2</sup> and the maximum pressure-reaching time was 55 millisecond.

While, the mist amount in the tank was 700 mg or less, the inside of the tank was very clean, and the concentrations of the gases such as CO and NOx present in trace amounts fell within values generally required by car makers.

[0045]

Examples 2 to 4 and Comparative Examples 1 to 3

The gas-generant-composition-molded-articles were prepared in the same manner as that in Example 1, except that the parts by weight of the respective components or the forms of the molded articles were changed as shown in Table 1.

[0046]

[TABLE 1]

	Nitrogen-Containing Organic Compound	Strontium Nitrate	Slag-Forming Agent	Binder	Outer Diameter x Inner Diameter x Length
Example 2	NQ 28	55	Japanese Acid clay 7	CMC 10	2.5 x 0.8 x 2.14
Example 3	NQ 31	56	Japanese Acid clay 3	CMC 10	2.5 x 0.8 x 2.14
Example 4	NQ 29	54	Japanese Acid clay 7	CMC 10	2.2 x 0.56 x 3.0
Comparative Example 1	NQ 38	52	None	CMC 10	2.5 x 0.8 x 2.14
Comparative Example 2	NQ 52	46	None	Starch 2	5.0 x - x 1.39
Comparative Example 3	NQ 32	58	None	CMC 10	5.0 x - x 1.27

[0047]

The linear burning velocities of the respective gas generant compositions of Examples 1 to 4 and Comparative Examples 1 to 3, and the total calorific values obtained when using the amounts of the compositions necessary for generating a fixed generated-gas-amount are shown in Table 2.

[0048]

TABLE 2

	Linear burning velocity (mm/second)	Total calorific value (kcal)
Example 1	8.1	28.2
Example 2	10.0	33.3
Example 3	9.4	31.9
Example 4	9.3	30.2
Comparative Example 1	7.3	31.1
Comparative Example 2	7.8	27.8
Comparative Example 3	8.5	31.1

[0049]

The results of the tank test are shown in Table 3.

[0050]  
 [TABLE 3]

Composition	Amount of Composition	Tank Maximum Pressure	Maximum Pressure Reaching Time	Mist Amount	Gas Concentrations of, e.g., CO and NO <sub>x</sub>
Example 2	44.6	1.95	58	Same as in Example 1	NO <sub>x</sub> is higher than that in Example 1, but falls within allowable range
Example 3	43.0	3.05	48	Same as in Example 1	CO and NO <sub>x</sub> levels are the lowest
Example 4	40.6	1.44	62	Same as in Example 1	NO <sub>x</sub> is further higher than that in Example 2
Comparative Example 1	41.8	2.24	38	Much mist, and dirty inside the tank	CO level is high
Comparative Example 2	37.4	0.52	50		Not sufficiently combusted
Comparative Example 3	41.9			Inflater Vessel Broke	

[0051]

[Example 5]

Respective powders of 12 parts of dicyandiamide, 53 parts of strontium nitrate, 30 parts of copper oxide, and 5 parts of sodium salt of a carboxymethyl cellulose were mixed well in a dry condition, 12.5 parts of water was further added, and slurry mixing was carried out until it became sufficiently homogeneous. After the slurry mixing, molding while extruding was carried out at a molding pressure of 60 to 70 kgf/cm<sup>2</sup> and an extruding rate of 0.2 cm/minute by using an extruding and molding machine equipped with a die having an outer diameter of 1.6 mm and an inner diameter of 0.56 mm, followed by cutting to be a length of about 5 mm. After the cutting, drying was carried out at 50°C for 15 hours or more to give a gas generant composition (linear burning velocity 7.4 mm/second, the total calorific value 22.2 kcal). The gas generant composition was obtained at a weight yield of 80 % or more. By using 54 g of this gas generant composition, a prescribed tank test (method described in JP-B-52-3620 and JP-B-64-6156) was carried out. A tank pressure of 1.22 kg/cm<sup>2</sup> and a maximum pressure-reaching time of 50 millisecond were obtained, and the values falling in the required ranges where it could be put to

practical use without damaging a metal-made heat removing agent and a filter were shown.

[0052]

[Example 6]

A gas generant composition (linear burning velocity 7.6 mm/second, the total calorific value 22.1 kcal) was prepared in the same manner as that in Example 6 and the tank test was carried out in the same manner as that in Example 5, except that the addition amounts were changed to 10 parts of dicyandiamide, 35 parts of strontium nitrate, 50 parts of copper oxide, and 5 parts of sodium salt of a carboxymethyl cellulose, and the weight of the composition was 65 g. A tank pressure of  $1.31 \text{ kg/cm}^2$  and a maximum pressure-reaching time of 55 millisecond were obtained, and the values falling in the required ranges where it could be put to practical use without damaging the metal-made heat removing agent and the filter were shown.

[0053]

[Example 7]

A gas generant composition was prepared in the same manner as that in Example 6, except that the addition amounts were changed to 13 parts of dicyandiamide, 32 parts of strontium nitrate, 50 parts of copper oxide, and 5 parts of sodium salt of a

carboxymethyl cellulose, and the composition was molded to be an outer diameter of 1.15 mm, an inner diameter of 0.34 mm and a length of 0.52 mm. linear burning velocity 6.1 mm/second, the total calorific value 22.2 kcal). By using 67 g of this molded article, the tank test was carried out in the same manner as that in Example 6. A tank pressure of 1.67 kg/cm<sup>2</sup> and a maximum pressure-reaching time of 47 millisecond were obtained, and a result in which a performance-adjustable range was broader was obtained without damaging the metal-made heat removing agent and the filter.

[0054]

[Comparative Example 4]

Slurry mixing was carried out with the same composition as that in Example 5, and after the slurry mixing, it was molded into a flaky pellet having a diameter of 5 mm and a thickness of 1 mm by a conventional stroke-molding machine. However, the weight yield of the flaky pellet was 20 % or less based on the weight fed, and the pellet did not show a practicable strength.

[0055]

[Comparative Example 5]

After adding 10 parts of water, the respective powders of 23 parts of dicyandiamide, 57 parts of

strontium nitrate and 20 parts of copper oxide were mixed until the mixture became sufficiently homogeneously. After conditioning the humidity, it was molded into a flaky pellet (linear burning velocity 24.0 mm/second, the total calorific value 28.6 kcal) having a diameter of 5 mm and a thickness of 2 mm by a conventional stroke-molding machine. The tank test was carried out in the same manner as that in Example 5 by using 50 g of the composition. However, the filter was heavily damaged, and the required tank pressure could not be obtained.

[0056]

[Comparative Example 6]

It was molded into a pellet (linear burning velocity 9.1 mm/second, the total calorific value 25.3 kcal) in the same manner as that in Comparative Example 2, except that the dicyandiamide was 19 parts, the strontium nitrate was 31 parts and the copper oxide was 50 parts, and the tank test was carried out in the same manner as that in Example 6 by using 60 g of the molded article. The combustion completion time was 100 millisecond or more, thus the requirements for a practical performance could not be satisfied.

[0057]

The linear burning velocities of the respective gas generant compositions of Examples 5 to 7, and the

total calorific values obtained when using the amounts of the compositions necessary for generating a fixed generated-gas-amount are shown in Table 4.

[0058]

[TABLE 4]

	Gas Generant Composition (Material Name / % by Weight)		Linear Burning Velocity (mm/second)	Total Calorific Value (lkcal.)	Amount of Composition Needed (g)
	Nitrogen- Containing Organic Compound	Oxidizing Agent	Binder		
Example 5	DCDA/10	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /45 CuO/40	CMC/5	6.2	20.5
Example 6	DCDA/17	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /48 CuO/30	CMC/5	7.2	23.8
Example 7	DCDA/13	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /35 CuO/50	CMC/2	8.3	21.5
					65.9

[0059]

[Effect of the Invention]

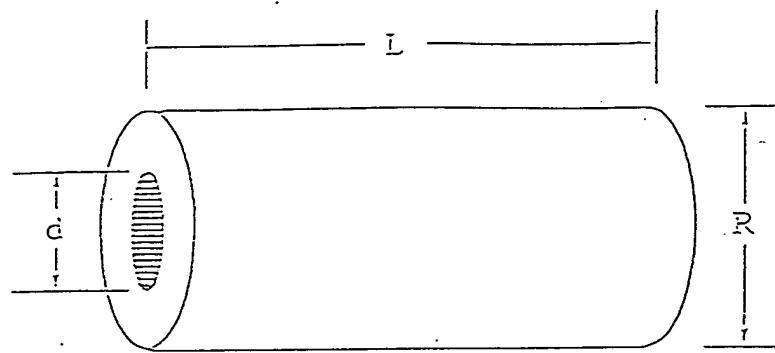
Accordingly, with the present invention it becomes possible to prepare a gas-generant-molded-article having a low calorific value and a high combustion performance by using gas generant compositions that have a small linear burning velocity. This is important, since hitherto such composition have not been able to provide satisfactory performances, even though attention has been paid thereto from the view point of the safety. Accordingly, a novel gas generant composition for air bags containing a nitrogen-containing organic compound and an oxidizing agent and a molded article using the same are provided by the present invention. Also, a way to miniaturize a gas generator for application to an air bag system has been achieved by the present invention.

[Brief Description of the Drawing]

Fig. 1 shows an appearance of the gas-generant-molded-article for air bags according to the present invention, wherein L represents a length; R represents an outer diameter; and d represents an inner diameter.

[Designation of Document] Drawing

[Figure 1]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

196DK037 特開平10-87390

(43) 公開日 平成10年(1998)4月7日

(51) Int. Cl.  
C06D 5/00  
B60R 21/26  
C06B 45/00

識別記号

F I  
C06D 5/00  
B60R 21/26  
C06B 45/00

2

検査請求 未請求 請求項の数30 O.L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平8-201802  
(22) 出願日 平成8年(1996)7月31日  
(31) 優先権主張番号 特願平7-259953  
(32) 優先日 平7(1995)10月6日  
(33) 優先権主張国 日本(JP)  
(31) 優先権主張番号 特願平8-192294  
(32) 優先日 平8(1996)7月22日  
(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000002901  
ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地  
(72) 発明者 大和 洋  
兵庫県姫路市網干区新在家940 衣掛窓  
(72) 発明者 平田 哲正  
兵庫県姫路市大津区大津町1-16-96  
(72) 発明者 高畠 健  
兵庫県揖保郡太子町沖代字高岡198-1  
-706  
(72) 発明者 横山 拓志  
兵庫県姫路市北新在家3-12-2  
(74) 代理人 弁理士 古谷 翔 (外3名)

最終頁に続く

(54) [発明の名称] エアバッグ用ガス発生剤

(57) [要約]

【課題】 発熱量を抑えると十分な燃焼速度が得られないガス発生剤組成物を、成型することによりエアバッグ用ガス発生剤に適用可能な燃焼性能を持たせる。

【解決手段】 ガス発生剤組成物を単孔円筒状に成型してなり、該ガス発生剤組成物の  $70\text{kgf/cm}^2$  の圧力下における線燃焼速度  $r$  ( $\text{mm/s}$ ) と以み  $W$  ( $\text{mm}$ ) との関係が  $0.005 \leq W / (2 \cdot r) \leq 0.1$  で表される範囲にあるエアバッグ用ガス発生剤成型体。燃焼速度は好ましくは1乃至  $12.5\text{mm/s}$  の範囲である。又かかる単孔円筒状成型体とするに適した含空素有機化合物、酸化剤、スラグ形成剤及びバインダーからなる新規な組成物を提供する。

## 〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 ガス発生剤組成物を単孔円筒状に成型してなり、該ガス発生剤組成物の  $70\text{kgf/cm}^2$  の圧力下における線燃焼速度  $r$  ( $\text{mm}/\text{秒}$ ) と、成型体の厚み  $W$  ( $\text{mm}$ ) との関係が  $0.005 \leq W/(2 \cdot r) \leq 0.1$  で表される範囲にあるエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項2〕  $70\text{kgf/cm}^2$  の圧力下における線燃焼速度が 1 乃至  $12.5\text{mm}/\text{秒}$  の範囲にあるガス発生剤組成物を、単孔円筒状に成型してなる請求項1記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項3〕  $70\text{kgf/cm}^2$  の圧力下における線燃焼速度が 5 乃至  $12.5\text{mm}/\text{秒}$  の範囲にある請求項1又は2記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項4〕 単孔円筒状成型体の外径が  $6\text{mm}$  以下、厚みに対する長さの比が 1 以上である請求項1乃至3の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項5〕 単孔円筒状成型体の外径が  $1.5 \sim 3\text{mm}$ 、長さが  $0.5 \sim 5\text{mm}$  である請求項1乃至4の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項6〕 ガス発生剤組成物が含空素有機化合物及び酸化剤にバインダーと、必要に応じスラグ形成剤を添加してなる請求項1乃至5の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項7〕 ガス発生剤組成物が、(a) 含空素有機化合物 25~60重量%、(b) 酸化剤 40~65重量%、(c) スラグ形成剤 1~20重量%、(d) バインダー 3~12重量% から成るものである請求項6記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項8〕 含空素有機化合物がニトログアニジン、酸化剤が硝酸ストロンチウムであり、バインダーがカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、スラグ形成剤が酸性白土である請求項6記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項9〕 ガス発生剤組成物が、(a) ニトログアニジン 25~60重量%、(b) 硝酸ストロンチウム 40~65重量%、(c) 酸性白土 1~20重量%、(d) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 3~12重量% から成るものである請求項8記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項10〕 含空素有機化合物がジアンジアミドであり、酸化剤が硝酸ストロンチウム及び酸化鉄であり、バインダーがカルボキシメチルセルロースナトリウム塩である請求項6記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項11〕 ジアンジアミドを 8 乃至 20 重量%、硝酸ストロンチウムを 11.5 乃至 55 重量%、酸化鉄を 24.5 乃至 80 重量%、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を 0.5 乃至 8 重量% 合有させる請求項10記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

〔請求項12〕 含空素有機化合物及び酸化剤にバイン

ダーと、必要に応じスラグ形成剤を添加してなり、 $70\text{kgf/cm}^2$  の圧力下における線燃焼速度が 1 乃至  $12.5\text{mm}/\text{秒}$  の範囲にあるガス発生剤組成物を、単孔円筒状に圧伸成型することを特徴とするエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

〔請求項13〕 含空素有機化合物がニトログアニジン、酸化剤が硝酸ストロンチウムであり、バインダーがカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、スラグ形成剤が酸性白土である請求項12記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

〔請求項14〕 ガス発生剤組成物が、(a) ニトログアニジン 25~60重量%、(b) 硝酸ストロンチウム 40~65重量%、(c) 酸性白土 1~20重量%、(d) カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 3~12重量% である、請求項13記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

〔請求項15〕 含空素有機化合物がジアンジアミドであり、酸化剤が硝酸ストロンチウム及び酸化鉄であり、バインダーがカルボキシメチルセルロースナトリウム塩である請求項12記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

〔請求項16〕 ジアンジアミドを 8 乃至 20 重量%、硝酸ストロンチウムを 11.5 乃至 55 重量%、酸化鉄を 24.5 乃至 80 重量%、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を 0.5 乃至 8 重量% 合有させる請求項15記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

〔請求項17〕 外径が  $6\text{mm}$  以下、厚みに対する長さの比が 1 以上である単孔円筒状に圧伸成型する請求項12~16の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

〔請求項18〕 外径  $1.5 \sim 3\text{mm}$ 、長さ  $0.5 \sim 5\text{mm}$  の単孔円筒状に圧伸成型する請求項12~16の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

〔請求項19〕 A. (a) 約 25~60 重量% の含空素有機化合物

(b) 約 40~65 重量% の酸化剤

(c) 約 1~20 重量% のスラグ形成剤

(d) 約 3~12 重量% のバインダー

からなる組成物を

40 B. 水又は溶媒を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を企型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥させる

エアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

〔請求項20〕 A. (a) 約 25~60 重量% の含空素有機化合物

(b) 約 40~65 重量% の酸化剤

(c) 約 1~20 重量% のスラグ形成剤

50 (d) 約 3~12 重量% の水溶性バインダー

3

からなる組成物を

- B. 水を添加し、混練操作により組成物塊とし、
- C. 組成物塊を金型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、
- D. 裁断し、乾燥させる。

エアバッグ用ガス発生剤成型体の製造方法。

【請求項21】 (a) 約25~60重量%のニトログアニジン

- (b) 約40~65重量%の酸化剤
- (c) 約1~20重量%のスラグ形成剤
- (d) 約3~12重量%のバインダー

から成るエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項22】 酸化剤がアルカリ金属又はアルカリ土類金属から選ばれたカチオンを含む硝酸塩の少なくとも1種から選ばれた酸化剤であり、スラグ形成剤がアルミニノケイ酸塩を主成分とする天然に産する粘土並びに人工的粘土及びタルクの少なくとも1種から選ばれたスラグ形成剤であり、バインダーがカルボキシメチルセルロースの金属塩、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸醋酸セルロース、ニトロセルロース、澱粉等の多結晶導体である請求項21記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項23】 (a) 約30~40重量%のニトログアニジン

- (b) 約40~65重量%の硝酸ストロンチウム
- (c) 約3~7重量%の酸性白土及び
- (d) 約4~12重量%のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

から成る請求項22記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項24】 (a) 35重量%のニトログアニジン

- (b) 50重量%の硝酸ストロンチウム
- (c) 5重量%の酸性白土及び
- (d) 10重量%のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

から成る請求項23記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項25】 ジシアンジアミドを8乃至20重量%、硝酸ストロンチウムを11.5乃至55重量%、酸化剤を24.5乃至80重量%、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を0.5乃至8重量%含有するエアバッグ用ガス発生剤組成物。

【請求項26】 A. (a) 約25~60重量%の含空素有機化合物

- (b) 約40~65重量%の酸化剤
- (c) 約1~20重量%のスラグ形成剤
- (d) 約3~12重量%のバインダー

から成る組成物を

- B. 水又は溶媒を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を企型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥してなる。

エアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項27】 A. (a) 約25~60重量%の含空素有機化合物

- (b) 約40~65重量%の酸化剤

- (c) 約1~20重量%のスラグ形成剤

- (d) 約3~12重量%の水溶性バインダー

から成る組成物を

B. 水を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を企型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥してなる。

エアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項28】 (a) 約25~60重量%のニトログアニジン

- (b) 約40~65重量%の硝酸ストロンチウム

- (c) 約1~20重量%の酸性白土及び

- (d) 約3~12重量%のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

から成る組成物を、外径1.5~3mm、長さ0.5~5mmの単孔円筒状とした請求項26又は27記載のエアバッグ用ガス発生剤成型体。

【請求項29】 ガス発生剤として請求項1~9、10、11、26、27、28の何れか1項記載の単孔円筒状エアバッグ用ガス発生剤成型体を用いたインフレータシステム。

【請求項30】 ガス発生剤として請求項21~24、25の何れか1項記載のエアバッグ用ガス発生剤組成物を用いたインフレータシステム。

【発明の詳細な説明】

#### (0001)

【発明の属する技術分野】 本発明は、エアバッグシステムを膨張させるために燃焼してガス成分を供給するガス発生剤成型体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、自動車、航空機等に搭載される人体保護のために供せられるエアバッグシステムにおいて作動ガスとなるガス発生剤の新規な組成物及びその剤形に関するものである。

#### (0002)

【従来の技術】 自動車等の車両が高速で衝突した際に、慣性により搭乗者がハンドルや前面ガラス等の車両内部の硬い部分に激突して負傷又は死亡することを防ぐために、ガスによりバッグを急速に膨張させ、搭乗者の危険な箇所への衝突を防ぐエアバッグシステムが開発されている。このエアバッグシステムに用いるガス発生剤に対する要求は、バッグ膨張時間が非常に短時間、通常40乃至50ミリ秒以内であること、さらにバッグ内の充圧気が人体に対して無害なわち車内の空気組成に近いもので

50

あることなど非常に厳しい。

[0003] 現在、エアバッグシステムに一般的に用いられているガス発生基剤としては、無機アジド系化合物、特にアジ化ナトリウムがあげられる。アジ化ナトリウムは燃焼性という点では優れているが、ガス発生時に副生するアルカリ成分は毒性を示し、搭乗者に対する安全性という点で、上記の要求を満たしていない。また、それ自身も毒性を示すことから、焼夷した場合の環境に与える影響も懸念される。

[0004] これらの欠点を補うため、アジ化ナトリウム系に替わるいわゆる非アジド系ガス発生剤も幾つか開発されてきている。例えば、特開平3-208878にはテトラゾール、トリアゾール又はこれらの金属塩とアルカリ金属硝酸塩等の酸素含有酸化剤を主成分とした組成物が開示されている。また、特公昭64-6156、特公昭64-6157においては、水素を含まないビテトラゾール化合物の金属塩を主成分とするガス発生剤が開示されている。

[0005] 更に特公平6-57629にはテトラゾール、トリアゾールの遷移金属錯体を含むガス発生剤が示されている。また、特開平5-254977にはトリアミノグアニジン硝酸塩を含むガス発生剤が、特開平6-239683にはカルボヒドラジドを含むガス発生剤が、特開平7-6-1885には酢酸セルロースとニトログアニジンを含む空素含有非金属化合物を含むガス発生剤が示されている。更に、U.S.P.5,125,684では15~30%のセルロース系バインダーと共に存在するエネルギー物質としてニトログアニジンの使用が開示されている。また、特開平4-265292ではテトラゾール及びトリアゾール誘導体と酸化剤及びスラグ形成剤とを組み合わせたガス発生剤組成物が開示されている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】ところが、含空素有機化合物は一般的に燃焼において、化学当量分、すなわち化合物分子中の炭素、水素その他の元素の燃焼に必要な量の酸素を発生させるだけの酸化剤を用いる際、アジド系化合物に比べて発熱量が大きいという欠点を有する。エアバッグシステムとしては、ガス発生剤の性能だけでなく、そのシステム自体が通常の運転に際して劣化にならない程度の大きさであることが必須であるが、ガス発生剤の燃焼時の発熱量が大きいと、ガス発生器を設計する場合除熱のための付加的な部品を必要とし、ガス発生器自体の小型化が不可能である。酸化剤の種類を選択することにより発熱量を低下させることも可能であるが、これに対応して燃焼速度も低下し、結局ガス発生性能が低下することになる。

[0007] 上記の如く、含空素有機化合物から成るガス発生剤組成物は一般的に燃焼において、化学当量分、すなわち含空素有機化合物分子中の炭素、水素その他の酸化される元素の燃焼に必要な量の酸素を発生させるだ

けの酸化剤を用いる際、無機アジド系化合物を用いたガス発生剤組成物に比べて発熱量が大きく、燃焼温度が高く、更に線燃焼速度が小さいという欠点を有していた。

[0008] この様に、燃焼温度が高いことから生ずる問題は、組成物中の酸化剤成分から発生するアルカリ性ミストと一般的に多用されているステンレススチール製のクーラントとの化学反応を含むクーラントのエロージョンにより、冷却部で新たに発生する高溫熱粒子と共にインフレータ外に放出されバックの損傷を生じることである。しかし、酸化剤成分から発生するアルカリ性ミスト及び新たに発生する高溫熱粒子を冷却部に到達する前に燃焼室内にスラグを形成させることにより燃焼室内部に止めることができれば、高温ガスであってもガスの熱容量が小さいため少ないクーラントを用いてバックに決定的な損傷を与えることなくインフレータシステムを成立させることができる。このことにより、より小型形状のインフレータが成立可能となる。

[0009] テトラゾール誘導体をはじめ、各種含空素有機化合物を用いた非アジド系ガス発生剤組成物が従来から検討されてきた。組成物の線燃焼速度は組み合わされる酸化剤の種類によって異なるが、一般的に30mm/秒以下の線燃焼速度を有する組成物がほとんどである。

[0010] 線燃焼速度は、所望の性能を満足させるためのガス発生剤組成物の形状に影響を与える。ガス発生剤組成物の1個の形状において、肉厚部分の厚みの最も小さい厚み距離とそのガス発生剤組成物の線燃焼速度とによってガス発生剤組成物の燃焼時間が決定される。インフレータシステムに要求されるバック展開時間はおよそ40~60ミリ秒にある。

[0011] 多用されているペレット形状及びディスク形状のガス発生剤組成物をこの時間内に燃焼完了させるためには、例えば厚み2mmで線燃焼速度20mm/秒の時100m秒の時間を必要とし、所望のインフレータ性能を得ることができない。従って、線燃焼速度が20mm/秒前後のガス発生剤組成物では厚み1mm前後でなければ性能を満足できない。線燃焼速度が10mm/秒前後及びそれ以下の場合、より肉厚部の厚みが小さいことが必須条件となる。

[0012] 線燃焼速度を向上させるため硝酸ナトリウム及び過塩素酸カリウムのような酸化剤を組み合わせる手段が知られているが、硝酸ナトリウムでは塩化ナトリウムが、過塩素酸カリウムでは塩化カリウムが液状又は固体微粉状でインフレータ外に放出され、スラグ形成剤のない場合通常のフィルターで許容されるレベルまで放出量を抑えることは至難の技である。

[0013] 線燃焼速度が10mm/秒前後及びそれ以下で、肉厚部の厚みを多用されているペレット形状及びディスク形状で造成するためには0.5mm前後及びそれ以下の厚みが必須となるが、長期間の自動車の振動に耐え且つ工業的に安定した状態でペレット形状及びディスク形

状にガス発生剤組成物を製造することは事实上不可能に近い。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記した問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、線燃焼速度の小さいガス発生剤組成物を成型することにより、所定の時間内に燃焼させること、その性能はエアバッグ用ガス発生剤として十分通用しうることを見出し、本発明に至った。

[0015] すなわち本発明は、ガス発生剤組成物を単孔円筒状に成型してなり、該ガス発生剤組成物の  $70\text{kgf/cm}^2$  の圧力下における線燃焼速度  $r$  ( $\text{mm/sec}$ ) と厚み  $W$  ( $\text{mm}$ ) との関係が  $0.005 \leq W / (2 \cdot r) \leq 0.1$  で表される範囲にあるエアバッグ用ガス発生剤成型体、好ましくは  $70\text{kgf/cm}^2$  の圧力下における線燃焼速度が 1 乃至  $12.5\text{mm/sec}$ 、更に好ましくは 5 乃至  $12.5\text{mm/sec}$  の範囲にあるガス発生剤組成物を単孔円筒状に成型してなるエアバッグ用ガス発生剤成型体を提供するものである。尚、本明細書中で単に線燃焼速度と記載した場合、 $70\text{kgf/cm}^2$  の圧力下におけるものを意味する。

[0016] 本発明で用いられるガス発生剤組成物は含空素有機化合物及び酸化剤にバインダー及び必要に応じスラグ形成剤を添加してなり、好ましくは、発熱を抑えるため、線燃焼速度が 1 乃至  $12.5\text{mm/sec}$  の範囲のものが用いられる。本発明により、線燃焼速度が  $10\text{mm/sec}$  前後及びそれ以下のガス発生剤組成物の適用を可能とし、且つ生成ガス品質を含めてより小型化されたインフレータシステムが実用化可能となった。

[0017] 本発明で使用できる含空素有機化合物としては、トリアゾール誘導体、テトラゾール誘導体、グアニジン誘導体、アゾジカルボンアミド誘導体、ヒドラジン誘導体から成る群から選ばれた 1 種又はそれ以上の混合物がある。これらの具体例として、5-オキソ-1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5,5'-ビ-1H-テトラゾール、グアニジン、ニトログアニジン、シアノグアニジン、トリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ピウレット、アゾジカルボンアミド、カルボヒドラジド、カルボヒドラジド硝酸塩錯体、硝酸ジヒドラジド、ヒドラジン硝酸塩錯体等を挙げることができる。好ましくはニトログアニジン及びシアノグアニジンであり、分子中の炭素数が少ない点からニトログアニジンは最も好ましい化合物である。ニトログアニジンとして針状結晶状の低比重ニトログアニジンと塊状結晶の高比重ニトログアニジンがあり、いずれでも使用できるが、少量の水存在下での製造時の安全性及び取り扱い易さから、高比重ニトログアニジンの使用がより好ましい。

[0018] 化合物の濃度は、分子式中の炭素元素、水素元素及びその他の酸化される元素の数によって異なるが、通常 25~60重量% の範囲で用いられ、好ましくは 30

~40重量% の範囲で用いられる。用いられる酸化剤の種類により絶対数値は異なるが、完全酸化理論量より多いと発生ガス中の微量 CO 濃度が増大し、完全酸化理論量及びそれ以下になると発生ガス中の微量 NO<sub>x</sub> 濃度が増大する。両者の最適バランスが保たれる範囲が最も好ましい。

[0019] 酸化剤としては種々のものが使用できるが、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から選ばれたカチオンを含む硝酸塩の少なくとも 1 種から選ばれた酸化剤が用いられる。その量は用いられるガス発生化合物の種類と量により絶対数値は異なるが 40~65重量% の範囲で用いられ、特に上記の CO 及び NO<sub>x</sub> 濃度に因縁して 45~60重量% の範囲が好ましい。

[0020] その他、亜硝酸塩、過塩素酸塩等のエアバッグインフレータ分野で多用されている酸化剤も用い得るが、硝酸塩に比べて亜硝酸塩分子中の酸素数が減少すること又はバッグ外へ放出されやすい微粉状ミストの生成を減少させる等の観点から硝酸塩が好ましい。

[0021] スラグ形成剤の機能は、ガス発生剤組成物中の特に酸化剤成分の分解によって生成するアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物をミストとしてインフレータ外へ放出することを避けるため液状から固体状に変えて燃焼室内に止める機能であり、金属成分の違いによって最適化されたスラグ形成剤を選ぶことができる。ベントナイト系、カオリナイト系等のアミノケイ酸塩を主成分とする天然に産する粘土並びに合成マイカ、合成カオリナイト、合成スメクタイト等の人工的粘土及び含水マグネシウムケイ酸塩鉱物の 1 種であるタルク等の少なくとも 1 種から選ばれたスラグ形成剤を用いることができる。好ましいスラグ形成剤として酸性白土を挙げることができる。

[0022] 例えば、硝酸カルシウムから発生する酸化カルシウム、粘土中の主成分である酸化アルミニウム及び酸化ケイ素の三成分系における酸化混合物の粘度及び融点は各々その組成比によって  $1350^\circ\text{C}$  から  $1550^\circ\text{C}$  の範囲で粘度が 3.1 ポイズから約 1000 ポイズまで変化し、融点は組成により  $1350^\circ\text{C}$  から  $1450^\circ\text{C}$  に変化する。これらの性質を利用してガス発生剤組成物の混合組成比に応じたスラグ形成能を発揮することができる。

[0023] スラグ形成剤の使用量は 1~20重量% の範囲で変えることができるが、好ましくは 3~7 重量% の範囲である。多すぎると燃焼速度の低下及びガス発生効率の低下をもたらし、少なすぎるとスラグ形成能を十分発揮することができない。

[0024] バインダーは所望のガス発生剤組成物の成型体を得るために必須成分であり、水及び溶媒等の存在下で粘性を示し、組成物の燃焼挙動に大幅な悪影響を与えないものであれば何れでも使用可能であり、カルボキシメチルセルロースの金属塩、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸

醋酸セルロース、ニトロセルロース、淀粉等の多糖類導体が挙げられるが、製造上の安全性と取り扱い易さから水溶性のバインダーが好ましい。カルボキシメチルセルロースの金属塩、特にナトリウム塩が最も好ましい例として挙げられる。

〔0025〕バインダーの使用量は3~12重量%の範囲で使用でき、更に好ましくは4~12重量%の範囲である。量的には多い側でより成型体の破壊強度が強くなるが、量が多いほど組成物中の炭素元素及び水素元素の数が増大し、炭素元素の不完全燃焼生成物である微量COガスの濃度が増大し、発生ガスの品質を低下させるため好ましくない。特に12重量%を超える量では酸化剤の相対的存在割合の増大を必要とし、ガス発生化合物の相対的割合が低下し、実用できるインフレータシステムの成立が困難となる。

〔0026〕更に、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の副次的な効果として下記に述べる水を使用した成型体製造時に硝酸塩との金属交換反応によって生じる硝酸ナトリウムの分子オーダーのミクロな混合状態の存在により酸化剤である硝酸塩、特に分解温度の高い硝酸ストロンチウムの分解温度をより低温側に移行させ、燃焼性を向上させる効果を有する。

〔0027〕従って、本発明の実施に当って用いられる好ましいガス発生剤組成物は、

(a) 約25~60重量%、好ましくは30~40重量%のニトログアニジン

(b) 約40~65重量%、好ましくは45~65重量%の酸化剤

(c) 約1~20重量%、好ましくは3~7重量%のスラグ形成剤

(d) 約3~12重量%、好ましくは4~12重量%のバインダー

から成るガス発生剤組成物であり、特に好ましい組成物としては、

(a) 約30~40重量%のニトログアニジン

(b) 約40~65重量%の硝酸ストロンチウム

(c) 約3~7重量%の酸性白土及び

(d) 約4~12重量%のカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩

から成るガス発生剤組成物である。

〔0028〕而して、本発明によれば、

(a) 約25~60重量%のニトログアニジン

(b) 約40~65重量%の酸化剤

(c) 約1~20重量%のスラグ形成剤

(d) 約3~12重量%のバインダー

から成る燃焼速度が1~12.5mm/秒の組成物を単孔円筒状に成型してなるエアバッグ用ガス発生剤成型体が提供される。

〔0029〕含空素有機化合物としてはジアンジアミドも好ましく使用される。ガス発生剤組成物中の含空

素有機化合物の使用量は、用いられる含空素化合物を構成する元素の数及び分子量、酸化剤及びその他の添加剤との組み合わせにより異なるが、酸化剤その他の添加剤と組み合わせによる酸素バランスが零付近が最も好ましいが、前記した微量CO及びNO<sub>x</sub>の発生濃度に応じて酸素バランスを正側又は負側に調整することにより最適な組成物成型体が得られる。例えば、ジアンジアミドを用いた場合、その量は8~20重量%の範囲が好ましい。

〔0030〕本発明で用いられる酸素を含む酸化剤としては、エアバッグ用ガス発生剤の分野で公知の酸化剤を用いることができるが、基本的には残渣成分が液体又は気体状態になり、冷却剤及びフィルター剤への熱的負荷を掛けることを低減できるよう、高融点物質を生成する性質を有する酸化剤を用いることが好ましい。

〔0031〕例えば、硝酸カリウムは、一般的にガス発生剤で使用される酸化剤であるが、燃焼時の主たる残渣成分は酸化カリウムもしくは炭酸カリウムであり、酸化カリウムは約350°Cで過酸化カリウムと金属カリウムに分解し、更には過酸化カリウムは融点763°Cであり、ガス発生器作動状態では液体又は気体状態となり、前記の冷却剤及びフィルター剤への熱的負荷を考慮すると好ましくない。

〔0032〕本発明で好ましく用いられる具体的な酸化剤としては硝酸ストロンチウムが挙げられる。硝酸ストロンチウムの燃焼時の主たる残渣成分は融点2430°Cの酸化ストロンチウムであり、ガス発生器作動状態でもほとんど固体状態である。

〔0033〕本発明における酸化剤の使用量は含空素有機化合物を完全に燃焼するに十分な酸化剤量であれば特に制限されず、燃焼速度及び発熱量を制御するために適宜変更できるが、ジアンジアミドに対し酸化剤として硝酸ストロンチウムを用いた場合、11.5~55重量%であることが好ましい。

〔0034〕本発明の好ましいガス発生剤組成物の一つとしては、ジアンジアミドを8乃至20重量%、硝酸ストロンチウムを11.5乃至55重量%、酸化剤を24.5乃至80重量%、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を0.5乃至8重量%含有するものがあげられるが、本発明

はジアンジアミドを8乃至20重量%、硝酸ストロンチウムを11.5乃至55重量%、酸化剤を24.5乃至80重量%、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を0.5乃至8重量%含有するガス発生剤組成物をも提供するものである。

〔0035〕一般に火薬組成物をバインダーを用いて特定の形に成型するためには従来より知られる方法、例えば打撃成型、押出成型等を適用することができるが、本発明のようにエアバッグ用ガス発生剤として使用する場合には、燃焼速度の点から、比較的薄い成型体にすることが好ましく、かつ必要な強度を持たせるために

は、成型体を単孔円筒状に成型し、この成型を圧伸成型法を適用して行うことが好ましい。

[0036] 本発明においては上記のガス発生剤組成物を乾式混合した後、水を加え十分均一になるまでスラリー混合し、金型を備えた圧伸成型機を用いて成型し、適当な長さに裁断し、乾燥することにより、エアバッグシステムへの適用が十分可能な性能のガス発生剤成型体が得られた。

[0037] 圧伸成型の後に適当な長さに裁断することにより、ガス発生剤を図1に示すような単孔円筒状に加工できる。更に圧伸成型法では、金型を用いて外径を一定に保ち内径を変化させることにより厚さを調整することが可能である。

[0038] このような形状にすることにより、発熱が抑えられかつ円筒の外面及び内面からの燃焼が可能であり、エアバッグに適用するに足る優れた線燃焼速度が得られる。単孔円筒状成型体の外径( $R$ )、内径( $d$ )及び長さ( $L$ )はガス発生器への応用が可能な範囲で適宜設定できるが、実用性や燃焼速度を考慮すると、外径が6mm以下、厚み $W = (R - d) / 2$ に対する長さの比( $L/W$ )が1以上であることが望ましい。従来このような形状を有する成型体は発射薬、推進薬の分野では知られているが、エアバッグ用ガス発生剤に適用した例はない。本発明の成型体を用いた場合、線燃焼速度が小さい場合でも所要の燃焼時間内に燃焼し、且つスラグ形成剤の併用により、除熱のための付加的な部品を必要とせず、ガス発生器自体の小型化が可能である。

[0039] 本発明で使用される成型体を得る製造方法の好ましい実施様様を次に説明する。先ず、原料の粒度及び嵩密度に依存して、所望の最終ガス発生剤組成物量の外割りで10~30%までの水を用い混練操作により組成物塊をつくる。組合の順序は特に指定がなく、製造上最も安全が保たれる順序でよい。ついで、場合により過剰の水分を除いた後、組成物塊を単孔円筒形状とする一定形状の金型を通して通常40~80kg/cm<sup>2</sup>、場合によって130~140kg/cm<sup>2</sup>の加圧条件下で押出し単孔円筒状の組状体をつくる。更に、組状体の表面が乾燥状態になる前に裁断機により所要の長さに裁断後、乾燥することにより所望の成型体を得ることができる。ガス発生剤組成物の線燃焼速度は、空素置換された容積1リットルの容器中、70kgf/cm<sup>2</sup>の圧力下で燃焼させ、圧力センサーにより記録される容器内圧力変化を解析することにより得られる。

[0040] 成型体の形状は最終組成物の線燃焼速度によって決定されるが、線燃焼速度が10mm/秒前後及びそれ以下の組成物においては外径1.5~3mm、長さ0.5~5mmの単孔円筒状成型体とすることが好ましい。特にニトログアニジン35重量%、硝酸ストロンテウム50重量%、酸性白土5重量%、カルボキシメチルセルロースの

ナトリウム塩10重量%から成る組成物においては、外径2.2~2.75mm、内径0.56~0.80mm、長さ2.5~3.2mmの単孔円筒状成型体とすることが好ましい。

[0041] 更に本発明は、

- A. (a) 約25~60重量%の含空素有機化合物
- (b) 約40~65重量%の酸化剤
- (c) 約1~20重量%のスラグ形成剤
- (d) 約3~12重量%のバインダー

から成る組成物を

B. 水又は浴媒を添加し、混練操作により組成物塊とし、

C. 組成物塊を金型を通して加圧条件下で押出して単孔円筒状とし、

D. 裁断し、乾燥した

エアバッグ用ガス発生剤成型体を用いたインフレータシステムをも提供するものである。

[0042] 本発明に基づくガス発生剤組成物をインフレータシステムとして使用する場合特に制限はないが、ガス発生剤組成物の特徴が生かされるインフレータ構造を有するものとの組合せが最適である。

[0043]

【実施例】以下実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0044] 実施例1

高比重ニトログアニジン(以下、NQと略す)35部(以下、部は重量部を示す)に組成物全體の量に対して15部に相当する水を添加し混合捏和する。別に硝酸ストロンテウム50部、酸性白土5部及びカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩10部を乾式で混合し、前記の混練粉に添加後さらに捏和する。ついで捏和混合物を外径2.5mm、内径0.80mmの金型を通して圧力80kg/cm<sup>2</sup>の加圧条件下で押出し単孔円筒状の組状体をつくる。更に、この組状体を裁断機により2.12mmの長さに裁断し、水分を十分に乾燥してガス発生剤成型体とした。このガス発生剤成型体38gを用いた室温における60リットルのタンク試験結果を以下に示した。尚、本ガス発生剤組成物の線燃焼速度は8.1mm/秒であった。タンク最大圧力1.83kg/cm<sup>2</sup>、設大圧力到達時間55ミリ秒であった。また、タンク内のミスト量は700mg以下でタンク内は非常にきれいで、微量のCO及びNO<sub>x</sub>等のガス濃度は自動車メーカーの要求値内であった。

[0045] 実施例2~4及び比較例1~3

各成分の重量部又は成型体の形状を表1に示す如く変えた以外は実施例1と同様にしてガス発生剤組成物成型体を作った。

[0046]

(表1)

13

	含窒素 有機化合物	硝酸ストロ ンチウム	スラグ形成剤	バインダー	外径×内径×長さ
実施例2	NQ 25	55	酸性白土 7	CMC 10	2.5×0.8×2.14
実施例3	NQ 31	56	同 3	CMC 10	2.5×0.8×2.14
実施例4	NQ 29	54	酸性白土 7	CMC 10	2.2×0.56×3.0
比較例1	NQ 38	52	なし	CMC 10	2.5×0.8×2.14
比較例2	NQ 52	46	なし	麦粉 2	5.0×—×1.39
比較例3	NQ 52	58	なし	CMC 10	5.0×—×1.27

[0047] 実施例1～4及び比較例1～3の各ガス発生剤組成物の燃焼速度と一定のガス発生量を発生するに必要な組成物量を用いた時の総発熱量を表2に示した。

[0048]

(表2)

	燃焼速度 (cm/秒)	総発熱量 (Kcal)
実施例1	8.1	26.2
実施例2	10.0	33.3
実施例3	9.4	31.9
実施例4	9.3	30.2
比較例1	7.3	31.1
比較例2	7.8	27.8
比較例3	8.5	31.1

[0049] タンク試験の結果を表3に示した。

[0050]  
(表3)

組成物	重量	タンク 最大圧力	最大圧力 到達時間	ミスト量	CO及びNO <sub>x</sub> 等の ガス濃度
実施例2	44.6	1.95	58	実施例1と同等	実施例1よりNO <sub>x</sub> が若干高いが許容範囲内
実施例3	43.0	3.05	48	実施例1と同等	CO, NO <sub>x</sub> レベルが最も低い
実施例4	40.6	1.44	62	実施例1と同等	実施例2よりNO <sub>x</sub> が更に高い
比較例1	41.8	2.24	33	ミストが多く タンク内が汚い	COレベルが高い
比較例2	37.4	0.52	50		十分に燃焼していない
比較例3	41.9	インフレータ容器が壊れた。			

[0051] 実施例5

ジシアソジアミド12部、硝酸ストロンチウム53部、酸化錫30部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩5部の各粉末を乾式でよく混合し、更に水12.5部を加えて十分均一になるまでスラリー混合を行った。スラリー混合

後、外径1.6mmφ、内径0.56mmφの金型を備えた圧縮成型機を用いて、成型圧力60N至70kgf/cm<sup>2</sup>、圧縮速度約0.2cm/分で圧縮成型を行い、長さ約5mmに切断した。切断後、50℃、15時間以上の乾燥を行い、ガス発生剤組成物(燃焼速度7.4cm/秒、総発熱量22.2Kcal)

とした。重量収率80%以上でガス発生剤組成物が得られた。このガス発生剤組成物54gを用いて所定のタンク試験(特公昭52-3620、特公昭64-6156記載の方法)を行った。タンク圧力1.22kg/cm<sup>2</sup>、最高圧力を到達時間50m秒が得られ、金属製除熱剤及びフィルターの損傷なく実用に供される所望の範囲の値を示した。

## 〔0052〕実施例6

ジアンジアミド10部、硝酸ストロンチウム35部、酸化銅50部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩5部に添加量を変え、組成物の重量を65gとした他は実施例5と全く同様にしてガス発生剤組成物を製造し(線燃焼速度1.6mm/秒、総発熱量22.1Kcal)、実施例5と同様にしてタンク試験を行った。タンク圧力1.31kg/cm<sup>2</sup>、最高圧力を到達時間55m秒が得られ、金属製除熱剤及びフィルターの損傷なく実用に供される所望の範囲の値を示した。

## 〔0053〕実施例7

ジアンジアミド13部、硝酸ストロンチウム32部、酸化銅50部、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩5部に添加量を変え、実施例5と同様にしてガス発生剤組成物を製造し、外径1.15mmφ、内径0.34mmφ、長さ0.52mmに成型した。燃焼速度6.1mm/秒、総発熱量22.2Kcal。この成型体67gを用いて実施例5と同様にしてタンク試験を行った。タンク圧力1.67kg/cm<sup>2</sup>、最高圧力を到達時間47m秒が得られ、金属製除熱剤及びフィルターの損傷なく性能調整可能幅のより広い結果が得られた。

## 〔0054〕比較例4

実施例5と全く同様の組成にてスラリー混合を行い、スラリー混合後通常の打撃成型機で径5mmφ、厚み1mmで薄片ペレット状に成型したが、仕込み重量に対して薄片ペレットの重量収率が20%以下で且つペレットは実用に耐える強度を示さなかった。

## 〔0055〕比較例5

ジアンジアミド23部、硝酸ストロンチウム57部、酸化銅20部の各粉末を水10部を加えて十分均一に混合し、調温後通常の打撃成型機で径5mmφ、厚み2mmで薄片ペレット状に成型した(燃焼速度24.0mm/秒、総発熱量28.6Kcal)。組成物50gを用いて実施例5と同様にしてタンク試験を行ったが、フィルターの損傷が著しく所望のタンク圧力を得ることができなかつた。

## 〔0056〕比較例6

ジアンジアミド19部、硝酸カリウム31部、酸化銅50部とした以外は比較例2と全く同様にしてペレット状に成型し(燃焼速度9.1mm/秒、総発熱量25.3Kcal)、成型体60gを用いて実施例5と同様にしてタンク試験を行った。燃焼完了時間が100m秒以上となり実用上の性能を満たすことができなかつた。

〔0057〕実施例5~7の各ガス発生剤組成物の燃焼速度と一定のガス発生量を発生するに必要な組成物量を用いたときの総発熱量を表4に示した。

## 〔0058〕

〔表4〕

	ガス発生剤組成物(物質名/重量%)			燃焼速度 (mm/秒)	総発熱量 (Kcal)	必要組成物量 (g)
	含空素有機化合物	酸化剤	バインダー			
実施例5	DCDA/10	Sr(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /45 CuO/40	CMC/5	6.2	20.5	64.0
実施例6	DCDA/17	Sr(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /48 CuO/30	CMC/5	7.2	23.8	72.2
実施例7	DCDA/13	Sr(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /35 CuO/50	CMC/2	8.3	21.5	65.9

## 〔0059〕

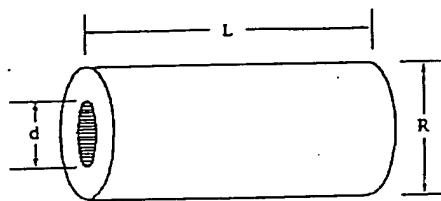
〔発明の効果〕本発明によると従来安全性の面からは注目されつつも燃焼速度が小さく満足できる性能を出し得なかったガス発生剤組成物において、低い発熱量及び高い燃焼性能を示すガス発生剤成型体とすることが可能であり、含空素有機化合物及び酸化剤を含む新規なエアバッグ用ガス発生剤組成物及びこれを用いた成型体が提

40 供される。本発明により、ガス発生器を小型化しエアバッグシステムへ適用する道が開かれた。

## 〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕本発明のエアバッグ用ガス発生剤成型体の外観を表し、Lは長さ、Rは外径を、dは内径を意味する。

( 図 1 )



フロントページの続き

(72) 発明者 松田 直樹

兵庫県姫路市余部区上余部 500-3-3

4 3